Beiträge zur Kenntnis der Überchlorsäure insbesondere des Dihydrates.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. bayer. Ludwig - Maximilians - Universität zu München

eingereicht am 5. Mai 1911

von

Armin Graf von Zedtwitz

aus Bethlen.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1911.

Beiträge zur Kenntnis der Überchlorsäure insbesondere des Dihydrates.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. bayer. Ludwig - Maximilians - Universität zu München

eingereicht am 5. Mai 1911

von

Armin Graf von Zedtwitz

aus Bethlen.

ACAD. LUDOVICIANA BIBL.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1911.

Meiner Mutter.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

Einleitung 9

Ergebnisse der Arbeit 13

Experimenteller Teil 16

Nitrosylperchlorat 16

Ester der Überchlorsäure 23

Apparat zur „nassen" Verbrennung 26

Gleichgewicht der Esterbildung von Essigsäure und Überchlorsäure 30

Einwirkung von Überchlorsäure auf Essigsäureäthylester . . . 31

Bestimmung der Löslichkeit von Methylaminperchlorat . . . 35

Dimethylaminperchlorat 35

Trimethylaminperchlorat 36

Äthylaminperchlorat 37

Diäthylaminperchlorat 37

Einwirkung der Amine der Fettreihe auf Kupfersalze . . . 38

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545824_0055

Einleitung.

Die Überchlorsäure wurde zuerst von Stadion[1]) als Zersetzungsprodukt der Chlorsäure neben Chlordioxyd beobachtet, und durch Destillieren von Kaliumchlorat mit Schwefelsäure gewonnen.

Für das Kaliumsalz ergab eine Reihe von Analysen, die Stadion[2]), Mitscherlich[3]), Serullas[4]) und Marignac[5]) ausführten, die noch heute gültige Formel $KClO_4$.

Serullas fand auch einen besseren Weg, um zum Kaliumperchlorat zu gelangen, indem er Kaliumchlorat über den Schmelzpunkt hinaus erhitzte, wodurch das Salz in Chlorkalium und Kaliumperchlorat zerfällt.

Das Auftreten von Perchlorat bei der Elektrolyse von wässeriger Chlorkaliumlösung beobachtete Kolbe[6]). Neuerdings wird in dieser Weise fast alles Perchlorat gewonnen, so z. B. in Bitterfeld, wo durch anodische Oxydation von Kochsalzlösung das Natriumperchlorat erzielt wird.

Zur Gewinnung der freien Säure liefs Roscoe[7]) Kieselflufssäure, oder konzentrierte Schwefelsäure auf Kaliumperchlorat einwirken, und destillierte bei 110° die Säure mit zirka 40 Proz.

1) Gilb, 52, 197, 339.
2) loc. cit.
3) Pogg. Ann. XXV, 287.
4) Ann. chim. phys. XLV, 270, XLVI, 194.
5) Ann. XLIV, 11.
6) Ann. 64, 236.
7) Ann. 121, 347.

Wassergehalt ab, aus der durch wiederholte Destillation unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure das Hydrat $ClO_4H . H_2O$ erhalten wurde.

Genaue Angaben zur Darstellung der wasserfreien Säure verdanken wir Vorländer und Schilling[8]). Man destilliert Kaliumperchlorat mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure unter 50 bis 70 mm Quecksilberdruck, wobei die Temperatur bis 115° steigen darf, ohne daſs Zersetzung eintritt. Diese übergehende reine Säure ist eine farblose, dickölige Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,782 bei 15°, die sich nach einigen Tagen unter Braunfärbung zersetzt, auch wenn sie im Dunkeln in zugeschmolzenen Glasgefäſsen bei 0° aufbewahrt wird.

Meist erfolgt nach ein bis zwei Wochen spontane Explosion, die sofort eintritt, wenn die wasserfreie Säure schnell auf 95° erhitzt wird. In Berührung mit Holz, Papier oder Holzkohle entflammt die Säure, mit Alkohol erfolgt beim Einfallen des ersten Tropfens in die Säure Verpuffung. Kühlt man sehr stark und läſst die Säure in den Alkohol einlaufen, so entsteht Diäthyläther, indem die Überchlorsäure wasserentziehend wirkt, ohne einen Ester zu bilden.

Doch erhielt Roscoe[9]) den Äthylester $ClO_4C_2H_5$ durch Destillation von Baryumperchlorat mit äthylschwefelsaurem Baryum als Öl, das sich im trockenen Zustande schon beim Übergieſsen aus einem Gefäſs in ein anderes unter heftiger Explosion zersetzte.

Gegenwärtig stellt man die Überchlorsäure aus dem Natriumperchlorat dar, indem das Salz mit konzentrierter Salzsäure behandelt, von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert und die Flüssigkeit durch Erhitzen auf 130—135° vom Chlorwasserstoff befreit wird. Nach entsprechendem Verdünnen mit Wasser kommt die Säure von 20 Proz. Gehalt in den Handel. Sie dient namentlich zur Bestimmung des Kaliums in Düngemitteln oder Böden, da das Kaliumperchlorat in Wasser nach Zusatz von 40 Proz. Alkohol unlöslich ist. Vor dem zur Kaliumbestimmung sonst gebräuchlichen Platinchloridchlorwasserstoff hat die Überchlorsäure, abgesehen von dem viel geringeren Handelspreis den Vorzug, daſs humusartige Beimengungen durch Abdampfen mit der überschüssigen Überchlorsäure entfernt werden, während Platinchlorid durch solche Stoffe reduziert wird.

---

8) Ann. 310 (1900), 369.
9) Ann. 124, 124

Aufserdem dient die Überchlorsäure zur Darstellung von Ammoniumperchlorat, das in der Sprengstoffabrikation Eingang gefunden hat. So enthält z. B. die Yonckite Nr. 10 der Société anonyme de la Poudrerie in Lüttich auf 25 Proz. Ammoniumperchlorat 30 Proz. Ammoniumnitrat, 15 Proz. Natriumnitrat und 10—30 Proz. Trinitrotoluol, und von der französischen Explosivstoffkommission wurde eine Mischung begutachtet und empfohlen, die 82 Proz. Ammoniumperchlorat mit 13 Proz. Dinitrotoluol und 5 Proz. Öl enthält. Noch bedeutender ist die Verwendung von Kaliumperchlorat zu ähnlichen Mischungen, die als Permonite und Alkalsite zu Sprengzwecken in Kohlenbergwerken gebraucht werden.

Schon Serullas (l. c.) hatte gefunden, dafs die Überchlorsäure mit Wasser ein kristallisiertes Hydrat liefert und weitere Untersuchungen von Roscoe sowie neuerdings von H. I. van Wyk[10]) zeigten, dafs vier beständige Hydrate existieren, nämlich:

1. $ClO_4H \cdot OH_2$ Monohydrat Smp. 50°, spez. Gew. 1,811, farblose Kristalle. Zerfällt bei 110° in ClO_4H und in das Dihydrat.

2. $ClO_4H \cdot 2OH_2$ Dihydrat Smp. — 17,8°, spez. Gew. 1,72—1,8. Bei Zimmertemperatur schwach rauchende, farblose dicke Flüssigkeit, die bei 204° siedet.

3. $ClO_4H \cdot 2^1/_2 OH_2$ Smp. — 29,8°.

4. $ClO_4H \cdot 3OH_2$ Smp. — 43,2 Trihydrat.

Die neuen Arbeiten von K. A. Hofmann und seinen Schülern[11]) haben ergeben, dafs die Überchlorsäure nur einbasisch auftritt. Für die Auffassung der Hydrate als Nebenvalenzverbindungen ist A. Werner[12]) eingetreten. Nach ihm besitzt das Säurewasserstoffatom noch verfügbare Affinitätsbeträge, wie solche auch den Metallatomen vieler Salze zukommen. Indem sich diese Beträge an den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle absättigen, entstehen die Hydrate von den folgenden Formeln:

$$X.H.\ldots OH_2 \quad | \quad X.H.\begin{matrix}\cdots OH_2\\ \cdots OH_2\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}\ldots OH_2\\ X.H.\ldots OH_2\\ \ldots OH_2\end{matrix}$$

10) Zschr. anorg. Chem. 48, I (1905).

11) Ber. 43, 178—183, 183—188; Ber. 43, 1080—1086; 2624—2630.

12) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie (Braunschweig 1909) S. 229.

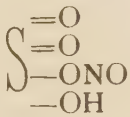
Die Hydrate der Überchlorsäure sind nun im Gegensatz zur wasserfreien Überchlorsäure sehr beständige Verbindungen, die keine Neigung zur Explosion besitzen und sich fast ebenso gefahrlos handhaben lassen wie die Hydrate der Schwefelsäure, mit denen sie äufserlich und, wie sich zeigen wird, auch nach dem chemischen Verhalten manche Ähnlichkeit aufweisen. Insbesondere das Dihydrat $ClO_4H \cdot 2H_2O$, das man durch Eindampfen einer wässerigen Säure bis 135° gewinnt, bildet wie Schwefelsäure beim Erhitzen an der Luft dicke weifse Nebel, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther unter starker Erhitzung, wirkt auf Kohlehydrate verkohlend ein, treibt aus Kochsalz Salzsäure aus und löst Metalle bei hoher Temperatur unter teilweiser Reduktion der Säure auf.

Die Fähigkeit des Überchlorsäure-Dihydrates, den Hydraten ähnliche, aber sehr gut kristallisierte Oxoniumsalze zu bilden, ist von K. A. Hofmann und seinen Schülern[13]) nachgewiesen und ausführlich untersucht worden. Es ergab sich, dafs die Ketone und Chinone der aromatischen Reihe, sowie die Triphenylkarbinole und auch die kaum basischen Triarylamine, durch Überchlorsäure vortrefflich charakterisiert und isoliert werden können.

13) Ber. 43 S. 1080, 2624—30.

Ergebnisse der Arbeit.

Im Verlaufe einiger Versuche, welche die Darstellung von Zelluloseestern der Überchlorsäure bezweckten, wurde gefunden, dafs beim Mischen des Dihydrates mit roter rauchender Salpetersäure farblose Kristalle ausfallen. Diese wurden als das bisher unbekannte Nitrosylperchlorat $ClO_4 . NO . H_2O$ erkannt, und dann einfacher und in vorzüglicher Ausbeute durch Einleiten von nitrosen Dämpfen in das Dihydrat dargestellt. An Beständigkeit und Kristallisationsfähigkeit entsprechen sie dem Nitrosylsulfat



also den Bleikammerkristallen.

Beim Schütten mit Quecksilber geben sie gleich diesem Stickoxyd quantitativ ab, und durch Zusatz von Wasser wird salpetrige Säure abgespalten.

Gegen organische Stoffe zeigt aber das Nitrosylperchlorat eine viel gröfsere Reaktionsfähigkeit als die Nitrosylschwefelsäure. So werden Alkohole, Äther, Kohlehydrate, Aldehyde, Phenole, Terpene beim Auftropfen auf die Kristalle des Perchlorats sofort verbrannt und in Berührung mit aromatischen Aminen tritt augenblicklich Explosion ein, indem die zunächst gebildeten Diazoniumperchlorate sofort zerfallen. Durch Eintragen des Nitrosylperchlorats in stark gekühlten überschüssigen absoluten Alkohol kann man die Entzün-

dung vermeiden und neben Äthylnitrit auch das sehr explosive Äthylperchlorat erhalten, das aber durch Wasser leicht verseift wird.

Diese Spaltbarkeit durch Wasser zeigen auch die Ester der Überchlorsäure mit Chlorhydrin und Glykol.

Ich erhielt diese Ester durch Zusatz von Überchlorsäuredihydrat zu den Lösungen von Epichlorhydrin und Äthylenoxyd in absolutem Äther oder Chloroform. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum, hinterbleiben das Perchlorat vom Monochlorhydrin. $ClO_4 . CH . CHOH . CH_2Cl$ und das Perchlorat vom Dioxyäther $ClO_4 . CH_2 . CH_2 . O . CH_2 . CH_2OH$ als dickölige Flüssigkeiten, die durch Schlag oder durch schnelles Erhitzen zu furchtbar heftiger Explosion gelangen, während die analog dargestellten Nitrate kaum verpuffen. Dieser Vergleich ergibt die bedeutende Überlegenheit der Überchlorsäure über die Salpetersäure hinsichtlich der explosiven Verbrennungswirkung. Aber durch längeres Behandeln mit Wasser werden die Überchlorsäureseter zum Unterschied von den Salpetersäureestern völlig hydrolisiert.

Augenscheinlich überwiegt das Bestreben der Überchlorsäure, Wassermoleküle zu binden, die Esterbildung bei weitem. Deshalb gelingt es nicht, Zellulose oder Glyzerin direkt mit Überchlorsäure zu verestern, auch wenn man wasserentziehende Mittel, wie Schwefelsäure oder Essigsäureanhydrid, anwendet.

Dieses Resultat ist insoferne von allgemeinem Interesse, als daraus hervorgeht, dafs im Gegensatze zu den bestehenden Ansichten und zur physikalisch-chemischen Theorie der Säuren, zwischen Stärke der Säure und Esterbildung keine direkte Beziehung besteht.

Die Überchlorsäure gehört zu den stärksten Säuren und treibt z. B. aus Chlornatrium Chlorwasserstoff aus. Auch ist ihr elektrisches Leitungsvermögen in wässeriger Lösung, wie Ostwald[14]) fand, dem der Salpetersäure nahezu gleich. Dennoch gelingt es nicht, durch direkte Einwirkung des Hydrates $ClO_4H . 2H_2O$ auf Alkohole, wie z. B. Äthylalkohol, Glyzerin, Zucker oder Zellulose, Ester zu erhalten. Die Überchlorsäure wirkt in diesen Fällen lediglich wasserentziehend, ohne sich an das Kohlenstoffmolekül zu binden.

Die Fähigkeit der Überchlorsäure Wassermoleküle zu binden, ist die Ursache der leichten Verseifbarkeit ihrer auf Umwegen erhaltenen Ester und bildet das Hindernis zur direkten Esterbildung

---

14) Journ. f. prakt. Chem. 32 S. 310.

aus der Säure und Alkohol. Nach der Mitteilung von K. A. Hofmann, R. Roth und Kurt Höbold[15]) verschwindet diese Fähigkeit, Wasser zu binden und damit leichtlöslich bzw. verseifbar zu werden, bei den quaternären Ammonium-Perchloraten, den Diazoniumperchloraten, den Jodoniumperchloraten und tertiären Oxoniumperchloraten, bleibt aber den Ammoniaksalzen erhalten, so lange diese noch Wasserstoff am Stickstoff enthalten.

Zur Ergänzung dieser Versuche bestimmte ich die Löslichkeit von Methylaminperchlorat, Dimethylaminperchlorat, Trimethylaminperchlorat, Äthylaminperchlorat und Diäthylaminperchlorat in Wasser und Alkohol, und fand, dafs diese Salze weit leichter löslich sind, als die entsprechenden völlig alkylierten quaternären Ammoniumperchlorate.

Um den Einflufs von komplex gebundenen Aminmolekülen auf die Löslichkeit der Perchlorate zu erkennen, wurde versucht, analog dem Kupriamminperchlorat

$$/\ Cu(NH_3)_4\ /\ (ClO_4)_2 + 2H_2O$$

von Roscoe[16]), mit Mono-Di- und Trimethylamin, sowie mit Äthyl- und Diäthylamin aus Kupriperchlorat Anlagerungsverbindungen zu erhalten.

Dies gelang aber nicht, weil die erwähnten Amine als starke Basen wirken und Kupferhydroxyd fällen.

---

15) Ber. 43 S. 2624.
16) Ann. 121 S. 355.

Experimenteller Teil.

Nitrosylperchlorat,
das Anhydrid der salpetrigen Säure mit der Überchlorsäure.

Bei Gelegenheit einiger Versuche, welche die Darstellung von Estern der Überchlorsäure bezweckten, wurde zu dem Hydrat $ClO_4H + 2H_2O$ wasserfreie Salpetersäure gefügt, um dadurch den Wasseraustritt zu bewirken, nachdem sich Gemische von Überchlorsäure mit konzentrierter Schwefelsäure als ungeeignet erwiesen hatten. Ich fand nun, dafs die durch Belichtung rotgelb gefärbte Salpetersäure mit der Überchlorsäure farblose, schwer lösliche Kriställchen liefert, deren qualitative Untersuchung auf ein Anhydrid von salpetriger Säure mit Überchlorsäure schliefsen liefs.

Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, leitete ich Salpetrigsäuregas in die Überchlorsäure und verfuhr folgenderweise:

Die reine ungefähr 20 proz. Überchlorsäure des Handels wurde in einer Porzellanschale eingedampft, bis das eingetauchte Thermometer 140° zeigte, und dicke weifse Dämpfe auftraten. In das zurückgebliebene Dihydrat leitete ich bei Zimmertemperatur oder bei 0° das aus Natriumnitrit und 68 Proz. Salpetersäure entwickelte Gasgemenge von Stickoxyd und Stickdioxyd, wobei farblose Blättchen in solcher Menge niederfielen, dafs die ganze Flüssigkeit fast erstarrte. Man mufs also ein genügend weites Einleitungsrohr wählen, um die Austrittsstelle offen zu halten. Ferner ist es vorteilhaft, zwischen das Entwicklungsgefäfs und das Einleitungsrohr eine Glasröhre mit etwas Glaswolle einzuschalten, um das Salpetrigsäuregas von mitgerissenen Flüssigkeitsteilchen zu befreien. Nach

dem Absaugen im Platinfiltertiegel wird das Kristallpulver auf porösem Ton über Phosphorpentoxyd in einer Atmosphäre von Stickoxyden ($NO + NO_2$) aufbewahrt, und schliefslich in Vakuum völlig getrocknet. So erhält man das Nitrosylperchlorat $ClO_4NO + H_2O$ in einer Ausbeute von 20—30 Proz. der Überchlorsäure. Da der Bildungsprozefs nur durch den Wasseraustritt beschränkt wird, kann man durch Eindampfen des Filtrats bis 140° und neuerliches Einleiten von salpetrigen Dämpfen Nitrosylperchlorat in Menge gewinnen, und so schliefslich fast die gesamte Überchlorsäure aufarbeiten.

Zur Analyse wurde die Substanz in verschlossenen Gläschen gewogen und rasch in ein geeichtes 100 cbcm-Kölbchen gebracht, wo sie mit etwa 50 cbcm konzentrierter Schwefelsäure übergossen wurde. Dabei findet keine Gasentwicklung oder sonstige äufserlich erkennbare Zersetzung statt, sondern das weifse Pulver löst sich allmählich nach mehrstündigem Schütteln vollkommen auf. In der auf 100 cbcm gebrachten konzentriert schwefelsauren Lösung konnte der Nitritgehalt mit Hilfe des Lungeschen Nitrometers gasanalytisch als Stickoxyd ermittelt werden.

Um die Überchlorsäure zu bestimmen, wurde die gewogene Substanz in Wasser gelöst, wobei viel Stickoxyd austrat, und mit der 10—20 fachen Menge chlorfreier Soda in einer Platinschale übersättigt. Es wurde nun diese Mischung zuerst am Wasserbad und dann über einer ganz kleinen Bunsenflamme zur Trockene eingedampft und schliefslich vorsichtig bis zum beginnenden Schmelzen der Soda geglüht. Der Rückstand wurde hierauf in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Chlor durch Zusatz von Silbernitrat als Chlorsilber abgeschieden.

Da die ursprüngliche wässerige Lösung mit Silbernitrat keine Trübung gab, durfte die schliefslich erhaltene Chlorsilbermenge als Überchlorsäure in Rechnung gebracht werden.

Die Wasserstoffbestimmung gelang durch Verflüchtigen der Substanz aus einem Röhrchen mit kapillarer Öffnung und Treiben der Gase über eine 20 cm lange erwärmte Schicht von Bleidioxyd und über eine 15 cm lange glühende Kupferspirale. Das Bleidioxyd und die Kupferspirale wurden im Verbrennungsrohr bis zur beginnenden Rotglut erhitzt, während der rückwärtige Teil des Rohres zunächst kalt blieb. Nun wurde das Röhrchen mit der Substanz rasch in den kalten Teil des Rohres gebracht und das Rohr nun auch von rückwärts allmählich angewärmt und gleichzeitig ein

schwacher trockener Luftstrom durchgeleitet, bis die ganze Substanz verflüchtigt war.

Meine Analysen ergaben folgende Resultate:

0,0827 g Substanz: 14,7 cbcm NO (18° C, 693 mm)
0,0827 g Substanz: 14,55 cbcm NO (18° C, 693 mm)
0,2620 g Substanz: 0,2592 g AgCl
0,2392 g Substanz: 0,2320 g AgCl
0,3173 g Substanz: 0,0512 g H_2O

für $ClO_4NO + H_2O$:

Ber.:		Gef.:	
NO	20,34	NO	20,42, 20,21
Cl	24,07	Cl	24,47, 24,00
H	1,36	H	1,79

Da aus der Nitrometerbestimmung nicht hervorgeht, in welcher Oxydationsstufe der Stickstoff vorliegt, titrierte ich nach dem Eintragen der Substanz in überschüssige schwefelsaure Permanganatlösung mit Oxalsäure zurück und fand pro 100 Teile Substanz einen Sauerstoffverbrauch von 10,11 Proz. und 9,86 Proz., während der Übergang von dreiwertigem in fünfwertigen Stickstoff aus dem Molekül $ClO_4NO + H_2O = 10{,}86$ Proz. Sauerstoff erfordert. Das Defizit von zirka 0,7 Proz. erklärt sich aus der schnellen Zersetzung der Substanz durch Wasser, so dafs etwas Stickoxyd unoxydiert entweicht.

Der Stickstoff hat also die Oxydationsstufe der salpetrigen Säure, und die Verbindung ist das Anhydrid von salpetriger Säure mit Überchlorsäure im Sinne der Formel $O_3ClO.NO + H_2O$, wobei die Frage, ob das Wasser zur Konstitution gerechnet werden mufs, noch unentschieden bleibt. Im Hinblick auf die von Baeyer und Villiger[17]) angenommene Struktur der salpetrigen Säure $ON(OH)_2H$ ist auch eine Hydratisierung der Nitrosylgruppe denkbar, doch kann das Wasser durch mehrtägiges Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd gänzlich entfernt werden, ohne dafs die Eigenschaften der Substanz sich merklich ändern.

---

17) Ber. 34, 755.

Analysen von Proben, die im Vakuum über Phosphorpentoxyd 8 Tage lang bis zur äufsersten Gewichtskonstanz getrocknet waren:

0,3810 g Substanz: 0,0106 g H_2O
0,3285 g Substanz: 0,0090 g H_2O
0,1212 g Substanz: 0,1326 g AgCl

für ClO_4NO:

Ber.:	Gef.:
H 0,00	H 0,31, 0,30
Cl 27,33	Cl 27,07

Bei Zimmertemperatur tritt in völlig trockener Umgebung z. B. über gebrannten Kalk und Phosphorpentoxyd auch nach mehrtägigem Aufbewahren kein Stickoxyd aus. In einer Kapillare im Schwefelsäurebad zeigen sich bei 108° braungelbe Stickoxyde, während der weifse Rückstand erst bei wesentlich höherer Temperatur langsam verdampft, ohne klar zu schmelzen.

Um die bei dieser Zersetzung auftretenden Produkte näher kennen zu lernen, führte ich folgenden Versuch aus: Die Substanz wurde in eine kleine Flasche mit eingeriebenen Stopfen gebracht, welche mit zwei Drechselschen Waschflaschen, die 5 Proz. Kaliumbikarbonatlösung enthielten, verbunden war. Von da aus führte dann eine Leitung zu einem mit Kalilauge beschickten Azotometer. Die Flasche mit der Substanz tauchte in ein Schwefelsäurebad. Nachdem die Luft auf dem Apparat durch trockene Kohlensäure verdrängt war, wurde das Schwefelsäurebad auf 110° erhitzt. Es traten massenhaft braune Dämpfe auf, die von der Kaliumbikarbonatlösung absorbiert wurden, und im Azotometer sammelte sich in beträchtlicher Menge ein farbloses Gas an, das sich bei näherer Untersuchung als reiner Sauerstoff erwies. In den Waschflaschen liefsen sich die Salze von Salzsäure, unterchlorige Säure und Salpetersäure, nebst etwas salpetriger Säure nachweisen.

Ein quantitativ durchgeführter Versuch verlief folgendermafsen:

Der Inhalt der beiden Waschflaschen wurde in einen geeichten Mefskolben gespült und auf 500 cbcm verdünnt. Es wurden 100 cbcm herauspipettiert und das Salzsäurechlor durch Fällen mit Silbernitrat bestimmt.

In weiteren 100 cbcm wurden die Chlorsäuren mit arseniger Säure reduziert und die gesamte Chlormenge als Chlorsilber gefällt

und gewogen. Durch Subtraktion des Salzsäurechlors vom Gesamtchlor konnte die Menge an Chlorsäuren bestimmt werden.

Der Sauerstoff wurde nach Liebig mit alkalischer Pyrogallolösung bestimmt.

Angewandte Substanzmenge: 0,5768 g

für $ClO_4NO + H_2O$:

Ber.:	Gef.:
	0,0212 g Chlor als Salzsäure
	0,1136 g Chlor als oxydiertes, mit Sauerstoff verbundenes Chlor.
Gesamt Cl 0,1386 g	0,1348 g Chlor
O = 0,3129 g	O = 0,1778 g.

In den mit Kaliumbikarbonatlösung beschickten Waschflaschen war aufser Chlorid und Salzen der Chlorsäuren noch Nitrit neben Nitrat vorhanden.

Wie die Analyse des im Azotometer aufgefangenen Gases zeigt, entweicht nur reiner Sauerstoff und kein Stickstoff oder Stickoxydul. Die salpetrige Säure aus dem Nitrosylperchlorat geht also bei der Zersetzung als Stickoxyd und Stickdioxyd fort. Ersteres wird von dem Sauerstoff der Überchlorsäure oxydiert und so in der Kaliumbikarbonatlösung zurückgehalten. Würde das Nitrosylperchlorat in Überchlorsäure und die Spaltungsstücke der salpetrigen Säure zerfallen, so müfste, weil die Überchlorsäure unzersetzt flüchtig ist, in der Vorlage Überchlorsäure auftreten, die bekanntlich durch arsenige Säure nicht reduziert wird. Demgemäfs würde das nach Reduktion mit arseniger Säure fällbare Chlorsilber weniger betragen, als dem berechneten Gesamtchlorgehalt entspricht. Ich fand aber, wie die obenstehenden Analysenresultate ergeben, in den Vorlagen nach der Reduktion mit arseniger Säure alles Chlor als Chlorsilber vor, woraus folgt, dafs bei dem in der Hitze eintretenden Zerfall keine Überchlorsäure entsteht. Diese wird vielmehr von der salpetrigen Säure zu niederen Chloroxyden reduziert, was insoferne sehr beachtenswert erscheint, als die Überchlorsäure gegen Reduktionsmittel bekanntlich auffallend beständig ist und selbst durch Metalle nur wenig angegriffen wird.

Das Nitrosylperchlorat wird also bei 110° nicht in Überchlorsäure und salpetrige Gase gespalten,

sondern das Molekül der Überchlorsäure wird vollkommen zerstört. Dies folgt auch daraus, daſs im Azotometer kein Stickoxyd auftritt, wie dies beim bloſsen Zerfall der salpetrigen Säure in Stickoxyd und Stickdioxyd der Fall wäre.

Die salpetrige Säure ist demnach im Nitrosylperchlorat nicht locker addiert, sondern in ganz spezifisch konstitutioneller Bindung mit dem Überchlorsäurerest, wie dies durch die Formel $O_3Cl.O.NO + H_2O$ ausgedrückt wird.

Das Nitrosylperchlorat ist auffallend wenig hygroskopisch und zerflieſst an feuchter Luft nur sehr allmählich, so daſs man die vorher getrockneten Präparate unter losem Korkverschluſs wochenlang aufbewahren kann, ohne daſs sie ihre im folgenden zu besprechende Wirksamkeit verlieren.

Tropft man etwas Wasser auf das weiſse Kristallpulver, so tritt die grünblaue Farbe des Salpetrigsäureanhydrids auf, und es entweicht das braune Gemisch von Stickoxyd und Stickdioxyd. Nach kurzem Erwärmen der wässerigen Lösung zeigt diese neben Salpetersäure- nur noch Überchlorsäure-Reaktionen. Methylalkohol liefert sofort Methylnitrit, Äthylalkohol und Aceton entflammen unter Verpuffung. Trockener Äther gibt Gasentwicklung und nach einigen Sekunden erfolgt Explosion. Eisessig greift zunächst nicht an, aber beim Erhitzen treten braune Stickoxyde auf.

Von Interesse ist das Verhalten des Nitrosylperchlorats zu Phosphorpentoxyd. Während nämlich die freie Überchlorsäure beim Zusammenbringen mit Phosphorpentoxyd explodiert (infolge Bildung von Cl_2O_7), läſst sich Nitrosylperchlorat ohne weiteres damit zu einer zuerst gelb, dann braun werdenden Masse von sirupartiger Konsistenz verreiben, ohne daſs irgend eine auffällige Reaktion eintritt.

Äuſserst heftig reagiert aber das Nitrosylperchlorat mit Anilin; Toluidin (ortho und para) sowie mit Mesidin oder Xylidin, kurz mit den primären Aminen der Benzolreihe. Bringt man z. B. an einem Glasstab etwas Anilin zu dem Perchlorat, so schieſst eine starke Flamme hervor, und bei gröſseren Mengen an beiden Substanzen erfolgt eine gefährliche Explosion. Wahrscheinlich bilden die primären aromatischen Amine zunächst die Diazoniumperchlorate, die K. A. Hofmann und Arnoldi[18]) sowie Vorländer schon beschrieben haben. Es lag nun nahe, das Verhalten des Nitrosyl-

18) Ber. 39, 3146.

perchlorats zu Ammoniak und den primären Aminen der Fettreihe zu prüfen, denn es war zu erwarten, daſs es mit seiner Hilfe gelingen würde, Diazoverbindungen der genannten Körper zu erhalten.

Es zeigte sich jedoch, daſs absolut trockenes Ammoniak auf wasserfreies Nitrosylperchlorat überhaupt nicht einwirkt.

Ist aber etwas Feuchtigkeit zugegen, so bildet sich das Ammoniumsalz der Überchlorsäure sowie Ammonnitrit. Ähnlich verhalten sich auch Mono-, Di- und Trimethylamine.

Diese Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Das Nitrosylperchlorat wurde auf einer kleinen durchlochten Porzellanplatte, welche sich ihrerseits in einem verschlieſsbaren Wägegläschen befand, locker aufgeschichtet, so daſs das Gas, welches man einwirken lassen wollte, möglichst ungehindert Zutritt zu dem Perchlorat fand. Das Wägegläschen wurde nun über Phosphorpentoxyd konstant gewogen und in einen mit trockenem gebrannten Kalk beschickten Exsikkator gebracht, in welchem sich auch eine kleine Glasschale befand, in der das Amin aus festem Kaliumhydroxyd und aus dem betreffenden Chlorhydrat entwickelt wurde. Ich lieſs nun das Amin so lange auf das Nitrosylperchlorat einwirken, bis letzteres ein konstantes Gewicht angenommen hatte, was meistens etwa 4 Wochen dauerte. Am zweiten oder dritten Tage der Einwirkung konnte ich bemerken, daſs der Exsikkator mit braunen Dämpfen von Salpetrigsäuregas erfüllt war, welche aber im Verlaufe der ersten Woche wieder verschwanden. Dafür aber zeigten sich nun die Wandungen des Wägegläschens mit Wassertropfen beschlagen, welche aber im Laufe einiger Tage unter dem Einfluſs des im Exsikkator befindlichen Kalkes verschwanden. Beim Behandeln mit Ammoniak hinterblieb schlieſslich eine rein weiſse, amorphe feste Masse, die sich als ein Gemenge von Ammonperchlorat mit Ammonnitrit erwies. Bei der Behandlung von Nitrosylperchlorat mit den Aminen der Fettreihe zeigte sich, daſs der Rückstand gelb bis hellbraun gefärbt war, und zwar war die Färbung bei Methylamin am schwächsten und bei Trimethylamin am stärksten. Bei letzterem hinterblieb eine Masse von zäher Konsistenz, die sich als Trimethylaminperchlorat erwies. Es ist also auch mit Hilfe des Nitrosylperchlorats nicht möglich, aliphatische primäre Amine oder Ammoniak in ihre Diazoverbindungen überzuführen.

Läſst man Nitrosylperchlorat auf Harnstoff einwirken, so entflammt er ebenso wie die aromatischen Amine. Reines Pinen verpufft augenblicklich. Die ein- und mehrwertigen Phenole liefern die

charakteristisch gefärbten Produkte der Liebermannschen Reaktion. Trockenes Pyridin bewirkt Aufkochen von nitrosen Dämpfen ohne Entzündung, aber unter teilweisem Angriff des Pyridins, denn nach dem Übergiefsen mit Lauge färbt sich diese intensiv braunrot.

Benzol, Nitrobenzol, Di- und Trichloräthan greifen zunächst nicht an, Chloroform aber entwickelt salpetrige Dämpfe.

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, empfiehlt sich das leicht darstellbare und für sich allein völlig gefahrlose Nitrosylperchlorat zu interessanten Vorlesungsversuchen und wird wahrscheinlich als Reagens auf aromatische Amine oder Phenole Verwendung finden.

Aber auch in anderer Hinsicht ist das Nitrosylperchlorat von Interesse, denn seine Bildung und seine Beständigkeit führen zu einem Vergleich der Überchlorsäure mit der Schwefelsäure, die ja bekanntlich ebenfalls mit salpetriger Säure eine Nitrosylverbindung, nämlich die Nitrosylschwefelsäure, liefert.

Ester der Überchlorsäure.

Beim Versuche, aus dem Nitrosylperchlorat, welches fast alle Kohlenstoffverbindungen energisch angreift, durch Einwirkung von Alkohol die bisher fast unbekannten Ester der Überchlorsäure darzustellen, zeigte es sich, dafs wirklich auf diesem Wege neben Alkylnitrit die Alkylperchlorate entstehen. Doch kann man nur mit gröfster Vorsicht, durch Eintragen des Nitrosylperchlorates in überschüssigen Alkohol, und nur durch Anwendung geringer Substanzmengen spontane Explosion vermeiden, und auch die fertigen Perchlorate der einfachen Alkohole sind so gefährlich, dafs ich diese Versuche aufgab. Schon Roscoe (l. c.) fand, dafs Äthylperchlorat $ClO_4C_2H_5$ beim Übergiefsen aus einem Gefäfs in ein anderes explodiert.

Ich beschränkte mich schliefslich auf die Untersuchung der einfach überchlorsauren Ester von Glykol und Monochlorhydrin, die aus dem Äthylenoxyd bzw. aus dem Epichlorhydrin durch konzentrierte Überchlorsäure von 60—70 Proz. Gehalt fast gefahrlos dargestellt werden können. Diese beiden Ester, $ClO_4 . C_2H_4—O—C_2H_4OH$ und $ClO_4 . CH_2 . CHOH . CCH_2Cl$, explodieren zwar beim Überhitzen äufserst heftig, sind aber gegen Stofs und Schlag nicht übermäfsig empfindlich. Der dem Chlormonoperchloratohydrin analoge Salpetersäureester $NO_3CH_2CHOHCH_2Cl$ ist zum Unterschied von Per-

chlorat nicht detonierbar. Auffallend ist die Unbeständigkeit dieser Überchlorsäureester gegen Wasser. Die Verseifung erfolgt nämlich bei dem Chlorhydrinperchlorat schon bei + 17° binnen wenigen Stunden bis über die Hälfte, während der Salpetersäureester unter gleichen Bedingungen nur Spuren von Säure abgibt. Bekanntlich ist auch das Glyzerintrinitrat unter Wasser lange Zeit beständig. Ein entsprechendes Triperchlorat oder ein der Schiefsbaumwolle entsprechendes Zelluloseperchlorat konnte ich unter den verschiedensten Bedingungen nicht darstellen, weil die Hydrolyse den Bildungsvorgang stets überwiegt. Und doch kommt die Überchlorsäure an Stärke der Salpetersäure nahe, wie aus dem molekularen Leitungsvermögen folgt. Auch macht konzentrierte wässerige Überchlorsäure aus Chlornatrium sofort Chlorwasserstoff frei, gehört also zu den stärksten Säuren. Aber sie verhält sich in vieler Hinsicht wie die Schwefelsäure, nicht wie die Salpetersäure, und besitzt eine ganz aufserordentliche Affinität zum Wasser, die sich ja auch in der Bildung von sehr beständigen Hydraten kundgibt.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete Überchlorsäure wurde aus der von Neustafsfurt in den Handel gebrachten Säure vom spez. Gewicht 1,125 dargestellt, durch Eindampfen in einer Porzellanschale bis das eingetauchte Thermometer 128° zeigte. Diese konzentrierte Säure hat ein spez. Gewicht von 1,72 und enthält 62—63,2 Gewichtsprozente ClO_4H.

Zur Darstellung von Monochlormonoperchloratohydrin

$$ClO_4 . CH_2 . CH . OH . CH_2Cl$$

werden 10 cbcm Epichlorhydrin in 40 cbcm reinem Äther gelöst und bei 0°—5° allmählich mit 16 g konzentrierter Überchlorsäure vermischt, so dafs kein stärkeres Aufsieden eintritt. Nach 1—2 Stunden wird mit 50 cbcm Wasser durchgeschüttelt und die Ätherschicht über wasserfreier Soda getrocknet. Die Ätherlösung hinterläfst beim Abdampfen im Vakuum das Chlormonoperchloratohydrin als farbloses schweres Öl von schwachem Geruch in der Ausbeute von 11 g.

Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch waren 16 g Überchlorsäure (entsprechend 10,08 g ClO_4H) verwendet worden, die wässerige Schicht enthielt 4,666 ClO_4H, also war die Differenz nämlich 5,420 g ClO_4H gebunden worden, und zwar zu 10,9872 g Öl. Dieses enthielt demnach 49,3 Proz. ClO_4H, während für $ClO_4 . CH_2 . CHOH . CH_2Cl$ folgen 51,7 Proz. ClO_4H. Durch Umlösen in

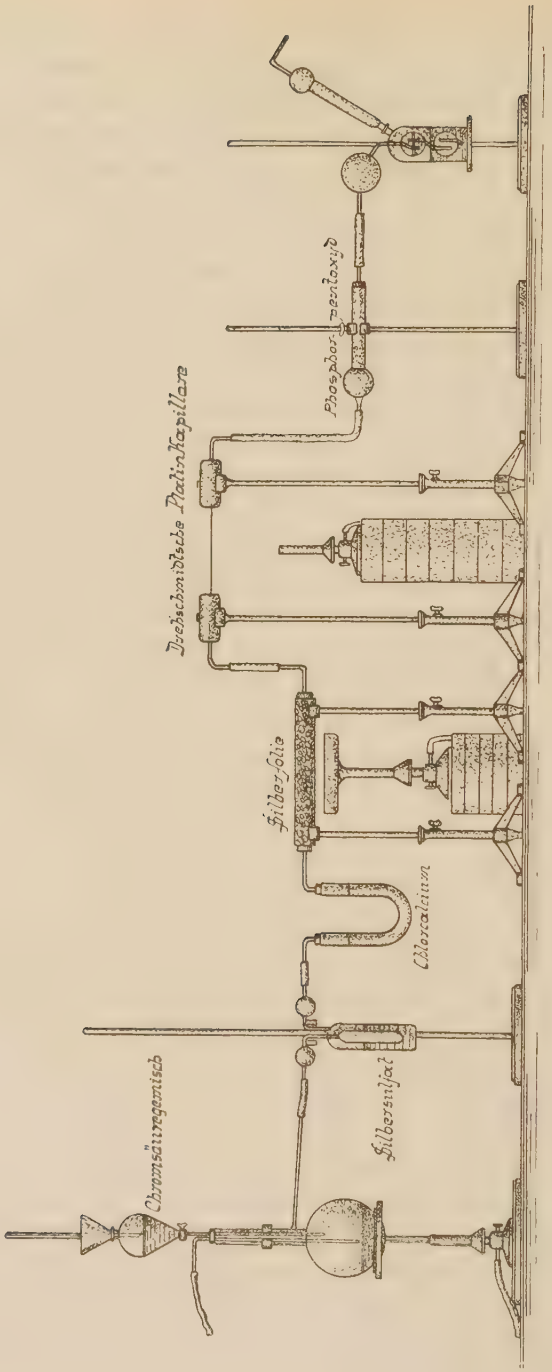
trockenem Chloroform wurde das Öl weiter gereinigt, und nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd analysiert.

Da das trockene Öl beim Verbrennen im Rohr auch unter Anwendung von Verdünnungsmitteln, wie Kieselguhr oder Kupferoxydpulver, explodierte, mufste zur Analyse ein anderer Weg gewählt werden.

Die abgewogene Substanz wurde mit 10 Proz. reinster Natronlauge verseift, indem man sie acht Stunden lang bei etwa 60° mit der Lauge stehen liefs. Man verfährt hiebei am besten so, dafs man über die abgewogene Substanz in ein 100 cbcm-Mefskölbchen bringt, sie mit 40—50 cbcm Lauge übergiefst und das Mefskölbchen in eine auf einem Wasserbad befindliche Porzellanschale stellt, in die man vorher ein Stück Filtrierpapier gelegt hat. Hat sich das Öl vollkommen gelöst, so füllt man auf 100 cbcm auf und verbrennt nun einen abgemessenen Teil dieser Lösung auf „nassem Weg".

Hiezu bedient man sich folgender Apparatur: Ein mit einem Tropftrichter versehener Fraktionierkolben mit hohem Ansatz und zirka 500 cbcm Inhalt steht einerseits mit einem Trockenapparat und einem Gasometer in Verbindung. Anderseits sind an das Ansatzrohr des Fraktionierkolbens folgende Gefäfse angeschlossen: Zunächst eine Waschflasche mit Silbersulfat, auf die ein Stück schwer schmelzbares Verbrennungsrohr folgt, das mit Silberfolie und molekularem Silber beschickt ist. Hierauf folgt eine Platinkapillare nach Drehschmidt, wie sie in der Gasanalyse Verwendung findet, dann ein Phosphorpentoxydrohr, und schliefslich der zur Kohlensäurewägung dienende Kaliapparat. (Siehe Abb. auf folg. Seite.)

Um nun eine „nasse Verbrennung" auszuführen, bringt man die Lösung der verseiften Substanz in den Fraktionierkolben und läfst durch den Tropftrichter ein Gemenge von 1 Gew.-T. Chromtrioxyd und 8 Gew.-T. Schwefelsäure, welches man sich schon vorher bereitet hat, zufliefsen. Die Flüssigkeit im Fraktionierkolben nimmt eine dunkelgrüne Färbung an, erwärmt sich stark, und es findet eine Gasentwicklung statt. In der Waschflasche wird vom Silbersulfat das Salzsäuregas sowie ein Teil des Chlors zurückgehalten, die glühende Silberfolie nimmt die letzten Reste des Chlors auf und in der glühenden Platinkapillare werden die von der Chromsäure nicht bis zu Kohlendioxyd oxydierten Kohlenwasserstoffe verbrannt. Schliefslich wird das Gas vom Phosphorpentoxyd getrocknet und gelangt in den Kaliapparat, wo das Kohlendioxyd zurückgehalten wird und durch Wägung bestimmt werden kann. Gegen Ende der


Chromsäuregemisch
Silberasbest
Chlorcalcium
Silberfolie
Verbindliche Platinkapillare
Phosphorpentoxyd

Reaktion erwärmt man den Fraktionierkolben und leitet mindestens eine halbe Stunde lang Luft durch den ganzen Apparat. Die Verbrennung ist beendet, wenn beim Zufliefsenlassen des Chromsäuregemisches kein Aufschäumen mehr stattfindet und sich massenhaft Kristalle von Chromsäureanhydrid im Reaktionsgemisch zeigen.

Trotz des komplizierten Apparates erhält man recht brauchbare Resultate nach dieser Methode.

Das dem Epichlorhydrin entstammende Salzsäurechlor bestimmte ich in der verseiften Lösung einfach durch Fällen mit Silbernitrat und Reinigen des Chlorsilbers mit verdünnter Salpetersäure.

Die Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes, also Perchlorat und Salzsäurechlor, gelingt nach dem vorsichtigen Abdampfen der verseiften Lösung mit reiner Soda in einer Platinschale und vorsichtigem, sehr allmählichen Erhitzen bis auf 550 600°. (Einmal fand bei letztgenanntem Teile der Analyse eine Explosion statt, wobei eine Platinschale durchgeschlagen wurde; dies dürfte jedoch auf kleine, unverseift gebliebene Reste des Öls zurückzuführen sein.)

Der Rückstand wird in Salpetersäure gelöst und das Chlor durch Silbernitrat gefällt.

$ClO_4 . CH_2 . CH . CH . OH . CH_2Cl$:

	Ber.:	Gef.:
C	18,65	18,69
Gesamtchlor	36,78	36,23
Salzsäurechlor	18,39	17,94

Durch diese Analysen wird also die aus dem Verbrauch an Überchlorsäure abgeleitete Formel bestätigt. Die hier abgenommene spezielle Formel entspricht dem Verhalten des Epichlorhydrins gegen Salzsäure und Schwefelsäure, wodurch bekanntlich[19]) die in 3-Stellung esterifizierten Chlorhydrine entstehen. Obwohl nur ein Überchlorsäurerest in dem Molekül vorkommt, ist doch in dieser Verbindung eine gewaltige Energiemenge aufgespeichert. In Papier oder Asbest aufgesaugt und mit einer Flamme in Berührung gebracht, brennt dieser Ester mit gelber Flamme rasch ab, wie Schiefsbaumwolle. Durch einen leichten Schlag mit dem Hammer explodiert er, falls er sich auf harter Unterlage befindet, wie Nitroglyzerin.

19) Beilstein, I, 244.

Bringt man einige Milligramm in einem Kapillarröhrchen derart in die Bunsenflamme, dafs das Öl gleichmäfsig vorgewärmt und dann jäh überhitzt wird, so erfolgt mit betäubendem Knall Explosion. Läfst man 0,3 g des Esters in einem kupfernen Röhrchen durch etwas Knallquecksilber auf einer 3 mm dicken Bleiplatte explodieren, so erfolgt eine starke Ausbauchung dieser Unterlage, obwohl sich ein Teil des Öls der Verbrennung entzieht.

Die aus diesem Öl und Schiefsbaumwolle mittels Essigäther oder Aceton bereiteten Gelatinen brennen bei Berührung mit einer Flamme sehr heftig ab im Vergleich zu mit Nitroglyzerin bereiteten Sprenggelatinen, die bedeutend langsamer abbrennen. Aufserdem scheinen diese Gelatinen gegen Hitze überhaupt sehr empfindlich zu sein, denn beim Erhitzen am Wasserbad auf 60—70° geraten sie stets in Brand, ohne jedoch zu explodieren. Gegen Schlag sind sie wenig empfindlich. Das dem Chlormonoperchloratohydrin entsprechende Nitrat konnte nicht zur Detonation gebracht werden, woraus die grofse Überlegenheit der Überchlorsäure gegenüber der Salpetersäure hinsichtlich des Verbrennungseffektes hervorgeht.

Aber diesem auffallenden Vorzug, den die Überchlorsäure an Wirksamkeit bietet, und dem weiteren Vorzug der beinahe gefahrlosen Darstellungsweise des hier beschriebenen Esters steht ein Nachteil gegenüber, der die praktische Verwendung desselben ausschliefsen wird, nämlich die grofse Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit. Selbst die gelatinierten Präparate ziehen an der Luft Wasser an und lassen Überchlorsäure austreten. Gieft man das freie Öl in Wasser, so sinkt es zunächst unter, wird aber auch bei +5° sehr schnell verseift. Um den Grad dieses hydrolytischen Zerfalls näher zu bestimmen, wurden 10,9872 g des reinen Öles mit 100 cbcm Wasser bei +17° 40 Stunden lang unter öfterem Umschütteln behandelt. Die darauf folgende Titration sowohl als auch die Wägung in Form von Kaliumperchlorat ergab, dafs 2,51 g Überchlorsäure ausgetreten waren, also fast die Hälfte. Ungelöst bleibt ein nicht mehr explodierbares Öl, das wahrscheinlich ein durch Polymerisation infolge des Verseifungsprozesses entstandenes Polychlorhydrin enthält. Entsprechend dieser Empfindlichkeit gegen Wasser erhält man nur zirka 4 g eines nicht explodierbaren, sondern höchstens schwach verpuffenden Öles, wenn man bei der vorhin beschriebenen Darstellung von vornherein zu den 16 g Überchlorsäure 5 cbcm Wasser fügt.

Zum Vergleich mit dem hier untersuchten Chlormonoperchloratohydrin wurde der entsprechende Salpetersäureester darge-

stellt, indem ich auf 10 cbcm Epichlorhydrin in 40 cbcm reinem Äther eine Mischung von 7,5 g NO_3H mit 1,5 cbcm Wasser einwirken liefs und im übrigen genau dieselben Bedingungen einhielt wie vorhin. Auf das in einer Ausbeute von 12,4 g entstandene nicht-explosive Öl waren gebunden worden 5,7 g NO_3H, also 45,9 Proz., während Chlormononitratohydrin 40,7 Proz. NO_3H enthält. Neben diesem war also auch Chlordinitratohydrin [20]) gebildet worden. Fast zum gleichen Resultate führte der Versuch mit einer Mischung von 7,5 g NO_3H und 5 cbcm Wasser, während die Überchlorsäure, wie vorhin erwähnt wurde, bei solchem Wasserzusatz nicht einmal mehr das Chlormonoperchlorathydrin liefert. Der Einfluſs vom Wasser auf die Säurebindung an Epichlorhydrin ist also bei Überchlorsäure unverhältnismäſsig viel gröſser als bei Salpetersäure. Dementsprechend sind auch Chlornitratohydrine gegen Wasser viel beständiger, so daſs z. B. aus 12,4 g des eben genannten Gemisches von Chlormono- und -dinitratohydrin in 100 cbcm Wasser bei 17° (wobei fast vollkommene Lösung eintritt), während 40 Stunden nur so viel Salpetersäure austritt, als 0,8 cbcm $^1/_{10}$n-Kalilauge entspricht, also fast keine Verseifung erfolgt, während die Überchlorsäureverbindung unter denselben Bedingungen zur Hälfte hydrolisiert wird.

Durch fünfstündiges Erhitzen mit $^1/_{10}$n-Kalilauge wird auch das Nitrat gespalten und liefert dann neben Glyzerin auch Chlorkalium und Kaliumnitrat in der erwarteten Menge.

Zur Darstellung des Glykolmonoperchlorats aus Äthylenoxyd und Überchlorsäure muſste, wegen der Flüchtigkeit des Äthylenoxyds, jede Erwärmung vermieden werden, weshalb die Überchlorsäure (3 g) vorher in 50 cbcm reinem Äther gelöst und diese Lösung zu der des Äthylenoxyds (2,5 g in 50 cbcm Äther) bei 0° hinzugefügt wurde. Weiterhin wurde in der früher angegebenen Weise verfahren und 1,3554 g eines farblosen Öles neben 1,23 g unverbrauchter, bzw. durch das Waschwasser wieder abgespaltener Überchlorsäure erhalten. Die Analyse des Öls wurde ebenso ausgeführt wie weiter oben geschildert worden ist.

$ClO_4C_2H_4OC_2H_4OH$:

Ber.:	Gef.:
C 25,40	25,89
Cl 18,78	18,36

20) Henry, Ann. 155, 165.

Dieses Perchlorat ist also ein Ester des Polyäthylenglykols, wie ja auch Essigsäure[21]) mit überschüssigem Äthylenoxyd unter anderem den Essigester des Polyäthylenglykols liefert.

Erhitzt man das Öl in einer Kapillare in der Bunsenflamme, so erfolgt äufserst heftige Explosion. In Papier aufgesaugt, brennt das Öl beim Entzünden ähnlich schnell ab wie Schiefsbaumwolle. Bei längerem Aufbewahren in offenen Schälchen zieht auch dies Perchlorat Wasser an, färbt sich dunkel und wird langsam verseift, doch ist die Beständigkeit gegen Wasser gröfser als die des Chlorperchloratohydrins.

Es sei hier noch bemerkt, dafs man diese Öle nicht nur in ätherischer Lösung auch Epichlorhydrin bzw. Äthylenoxyd und Überchlorsäure erhalten kann, sondern dafs sich diese Körper auch in Chloroformlösung herstellen lassen. Dieses Verfahren ist jedoch nicht zweckmäfsig, da man meist nicht so reine Reaktionsprodukte erhält und auch das Chloroform sich im Vakuum viel langsamer entfernen läfst als der Äther. Interessant sind noch die physiologischen Wirkungen der beiden beschriebenen Überchlorsäureester. Die Dämpfe der ätherischen Lösungen erzeugen eingeatmet Kopfschmerz, ähnlich wie Nitroglyzerin. Bringt man etwas der ätherischen Lösung auf die Haut, so entsteht daselbst ein Excem, welches nur langsam heilt.

Aus der leichten Spaltbarkeit der beiden Überchlorsäureester durch Wasser ergibt sich, dafs die Überchlorsäure im Gegensatz zur Salpetersäure die ihr an Stärke ziemlich gleichkommt, auch nach eingetretener Esterbildung eine überaus starke Affinität zum Wasser besitzt. Die Tendenz zur Bildung der Hydrate überwiegt unter allen Umständen die zur Bildung der Alkohole.

Gleichgewicht der Esterbildung von Essigsäure und Überchlorsäure.

Die Überchlorsäure gehört zu den stärksten Säuren und treibt z. B. aus Chlornatrium Chlorwasserstoff aus. Auch ist ihr elektrisches Leitungsvermögen in wässeriger Lösung, wie Ostwald fand (l. c.), dem der Salpetersäure nahezu gleich. Dennoch gelingt es, auch wenn wasserentziehende Mittel angewendet werden, nicht, durch

21) Beilstein, I, 305.

direkte Einwirkung des Hydrates $ClO_4H \cdot 2H_2O$ auf Alkohole, wie z. B. Äthylalkohol, Glyzerin, Zucker oder Zellulose, Ester zu erhalten. Die Überchlorsäure wirkt in diesen Fällen lediglich selbst wasserentziehend, ohne sich an das Kohlenstoffmolekül zu binden. Taucht man z. B. reine Zellulose in die konzentrierte Überchlorsäure oder in ein Gemisch von dieser mit Eisessig, Essigsäureanhydrid, konzentrierter Schwefelsäure und wäscht darnach mit Alkohol und Äther, so hinterbleibt eine teilweise gebräunte Zellulose, ohne eine Spur von Überchlorsäure aufgenommen zu haben. Um die Esterbildungsfähigkeit der Überchlorsäure mit der der Essigsäure zu vergleichen, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Einwirkung von Überchlorsäure auf Essigsaureäthylester.

Je 50 cbcm reiner frisch destillierter Essigester wurden mit 3, 7, 10, 14 cbcm destillierter Überchlorsäure $ClO_4H \cdot 2H_2O$ versetzt und acht Tage in verschlossenen Flaschen auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die Temperatur hiebei wechselte zwischen 18–23°.

Nach dreitägigem Schütteln färbten sich die Lösungen, die 3 bzw. 7 cbcm Überchlorsäure enthielten, rosa. Später färbte sich auch die Lösung, die 10 cbcm Überchlorsäure enthielt.

Die Färbung war umso intensiver, je weniger Überchlorsäure dem Essigester zugesetzt war. Nach achttägigem Schütteln schlug die Färbung in Gelb um, und schliefslich verschwand sie bei drei Wochen langem Stehen bei etwa 20° gänzlich. Da bei analogen Versuchen mit Malonester und Überchlorsäure ähnliche Rotfärbung beobachtet wurde, nehme ich an, dafs spurenweise Bildung von polymerem Kohlensuboxyd[22]) die Ursache dieser Erscheinung sei. Das Überchlorsäuredihydrat wirkt also auf Essigester und Malonester in untergeordnetem Mafse auch wasserentziehend. Der Hauptsache nach tritt sie mit der Essigsäure in Konkurrenz um den Alkohol.

Mit den vier Lösungen wurden nun folgende Versuche ausgeführt: Je 10 cbcm jeder Lösung wurden mit überschüssiger Kaliumacetat-Spritlösung versetzt und auf diese Weise die noch freie Überchlorsäure als Kaliumperchlorat gefällt. Es wurde nun durch den Goochtiegel filtriert und das $KClO_4$ mit 70 Proz. Spritlösung sehr gründlich ausgewaschen, um das Kaliumacetat zu entfernen.

22) Diels, Ber. 39, 691.

1 cbcm der verwendeten Überchlorsäure enthielt 1,06 g $HClO_4$
3 cbcm also 3,18 g $HClO_4$
7 cbcm also 7,42 g $HClO_4$
10 cbcm also 10,60 g $HClO_4$
14 cbcm also 14,84 g $HClO_4$.

10 cbcm der Lösung von 3 cbcm = 3,18 g $HClO_4$ in 50 cbcm Essigester gaben:

a) 0,4360 $KClO_4$ entsprechend 0,3160 g $HClO_4$,
es waren also von
0,6000 g $HClO_4$ 0,2840 g $HClO_4$ an Alkohol gebunden worden.

I. b) 0,4364 g $KClO_4$ entsprechend 0,3163 g $HClO_4$,
es waren also von
0,6000 g $HClO_4$ 0,2837 g $HClO_4$ an Alkohol gebunden worden.

10 cbcm der Lösung von 7 cbcm = 7,42 g $HClO_4$ in 50 cbm Essigester gaben:

a) 0,9154 g $KClO_4$ entsprechend 0,6635 g $HClO_4$,
es waren also von
1,3019 g $HClO_4$ 0,6384 g $HClO_4$ an Alkohol gebunden worden.

II. b) 0,9118 g $KClO_4$ entsprechend 0,6609 g $HClO_4$,
es waren also von
1,3019 g $HClO_4$ 0,6410 g $HClO_4$ an Alkohol gebunden worden.

10 cbcm der Lösung von 10 cbcm = 10,60 g $HClO_4$ in 50 cbcm Essigester gaben:

a) 0,9500 g $KClO_4$ entsprechend 0,6886 g $HClO_4$,
es waren also von
1,7668 g $HClO_4$ 1,0772 g $HClO_4$ an Alkohol gebunden worden.

III. b) 0,9520 g $KClO_4$ entsprechend 0,6900 g $HClO_4$,
es waren also von
1,7668 g $HClO_4$ 1,0768 g $HClO_4$ an Alkohol gebunden worden.

10 cbcm der Lösung von 14 cbcm = 14,84 g $HClO_4$ in 50 cbcm Essigester gaben:

a) 1,5654 g $KClO_4$ entsprechend 1,1347 g $HClO_4$,
es waren also von

2,3190 g $HClO_4$ 1,1843 g $HClO_4$ an Alkohol gebunden worden.

IV. b) 1,5668 g $KClO_4$ entsprechend 1,1360 g $HClO_4$,
es waren also von

2,3190 g $HClO_4$ 1,1830 g $HClO_4$ an Alkohol gebunden worden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die Überchlorsäure teilweise als Ester gebunden ist und nicht mehr durch alkoholische Kaliumacetatlösung gefällt wird. Es wird also ein Teil der Essigsäure aus dem Essigäther verdrängt nach der Gleichung:

Überchlorsäure + Essigester $\rightleftharpoons$ Überchlorsäure + Essigsäure.

Wendet man das Massenwirkungsgesetz an, so wird die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{\text{Konz. Überchlorsäureester} \times \text{Konz. Essigsäure}}{\text{Konz. Überchlorsäure} \times \text{Konz. Essigester.}}$$

Die Konzentration des Überchlorsäureesters, also die im Liter enthaltene Anzahl seiner Mole, ist gleich der im Liter vorhandenen Zahl von gebundenen Überchlorsäuremolen und weiterhin gleich der im Liter vorhandenen Zahl von freien Essigsäuremolen, da ein Mol Überchlorsäure ein Mol Essigsäure verdrängt. Nennen wir die Zahl der Mole des Überchlorsäureesters im l α, die im l vorhandene Zahl von nicht gebundenen, also durch Kaliumaceta fällbaren Überchlorsäuremolen γ, und die im l vorhandene Anzahl der Essigestermole δ, so ist

$$K = \frac{\alpha^2}{\gamma \cdot \delta}.$$

Aus den oben gefundenen Zahlen findet man für K folgende Werte:

$K_1 = 0{,}04581$
$K_2 = 0{,}1434$
$K_3 = 0{,}4119$
$K_4 = 0{,}3288.$

Die Werte für K sind, wie ersichtlich, nicht konstant, sondern stiegen von K_1 bis K_3 an, um dann wieder zu fallen. Daraus geht hervor, dafs zwischen Überchlorsäuredihydrat und Essigester aufser dem oben angenommenen Vorgang noch eine andere Reaktion sich abspielt.

Wahrscheinlich ist diese Nebenreaktion in Zusammenhang mit der oben erwähnten Rotfärbung zu bringen, und als Wasserabspaltung aus Estermolekülen anzunehmen.

Für unsern eingangs vorausgestellten Zweck genügen aber die erhaltenen Werte, denn sie zeigen mit voller Bestimmtheit, dafs die Überchlorsäure der Esterbildung nach weit hinter der Essigsäure zurücksteht, so zwar, dafs bei der Konzentration von Überchlorsäure = 1 und der Konzentration des Essigesters = 1 und der Konzentration der Essigsäure = 1 nur 0,04581 — 0,4119 Mol Überchlorsäureester gebildet werden.

Bestimmung der Löslichkeit der Perchlorate von Mono-, Di- und Trimethylamin und von Äthyl- und Diäthylamin.

Die Salze wurden durch Eindampfen der alkoholischen Lösung der Amine mit Überchlorsäure und zweimaligem Umkristallisieren des Rückstandes aus verdünnter Überchlorsäure hergestellt. Zur Kontrolle für die Reinheit wurde je eine Chlorbestimmung nach der Sodaschmelzmethode ausgeführt.

Die Löslichkeit wurde in destilliertem Wasser und absolutem Alkohol bestimmt. Die Temperatur betrug bei Wasser 16,3 ° C und bei Alkohol 17,1 ° C.

Zu jeder Bestimmung wurde je 1 cbcm Lösung verwendet, nur bei Äthylaminperchlorat + Alkohol wurden je 0,5 cbcm Lösung verwendet.

Alle diese Salze, besonders aber das Methylaminperchlorat, zeigen die Eigentümlichkeit, dafs sie sehr stark an den Gefäfswänden emporsteigen, wenn man nicht sehr schnell in trockener Atmosphäre eindampft.

1. Methylaminperchlorat.

Kristallform: Grofse Platten von rhombischem Umrifs doppelbrechend.

Löslichkeit in Wasser bei 16,3° C.

Gewicht von 1 cbcm Lösung: 1,4102 g.

Aus 1 cbcm Lösung wurden 0,7650 g und 0,7664 g Methylaminperchlorat erhalten. (Das Salz wurde im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.)

Es lösen demnach 100 g H_2O bei 16,3° 118,5 g bzw. 119,1 g Methylaminperchlorat.

Löslichkeit in absolutem Alkohol bei 17,1° C.

1 cbcm Lösung wog 0,8774 g.

Aus 1 cbcm Lösung wurden 0,1036 g und 0,1042 g Substanz erhalten. (Das Salz wurde im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.)

Es lösen demnach 100 g abs. Alkohol bei 17,1° 13,68 g bzw. 13,48 g Methylaminperchlorat.

Chlorbestimmung:

Abgewogene Substanzmenge: 0,2734 g Monomethylaminperchlorat.

Gefunden: 0,2948 g AgCl.

Berechnet: 0,2980 g AgCl.

2. Dimethylaminperchlorat.

Kristallform: Grofse rhombische Platten, korrodierte Kanten, doppelbrechend.

Löslichkeit in Wasser bei 16,3° C.

Gewicht von 1 cbcm Lösung: 1,5134 g.

Aus 1 cbcm Lösung wurden 1,0338 g und 1,0306 g Dimethylaminperchlorat erhalten. (Das Salz wurde im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.)

Es lösen demnach 100 g Wasser bei 16,3 ° C 214,6 g bzw. 210,6 g Dimethylaminperchlorat.

Löslichkeit in absolutem Alkohol bei 17,1 ° C.

1 cbcm Lösung wog 0,9234 g.

Aus 1 cbcm Lösung wurden 0,4070 g und 0,4058 g Dimethylaminperchlorat erhalten. (Das Salz wurde im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.)

Es lösen demnach 100 g abs. Alkohol bei 17,1 ° C 78,81 g bzw. 78,40 g Dimethylaminperchlorat.

Chlorbestimmung:

Abgewogene Substanzmenge: 0,3028 g Dimethylaminperchlorat.
Gefunden: 0,2973 g AgCl.
Berechnet: 0,2983 g AgCl.

3. Trimethylaminperchlorat.

Kristallform: Farblose doppelbrechende prismatische Platten.

Löslichkeit in Wasser bei 16,3 ° C.

Gewicht von 1 cbcm Lösung: 1,1002 g.

Aus 1 cbcm Lösung wurden 0,1660 g und 0,1660 g Trimethylaminperchlorat erhalten. (Das Salz wurde im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.)

Es lösen demnach 100 g Wasser bei 16,3 ° C 17,77 g Trimethylaminperchlorat.

Löslichkeit in absolutem Alkohol bei 17,1 ° C.

1 cbcm Lösung wog 0,8018 g.

Aus 1 cbcm Lösung wurden 0,0320 g und 0,0318 g Trimethylaminperchlorat erhalten. (Das Salz wurde im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.)

Es lösen demnach 100 g abs. Alkohol 4,157 g bzw. 4,131 g Trimethylaminperchlorat.

Chlorbestimmung:

Abgewogene Substanzmenge: 0,3328 g Trimethylaminperchlorat.
Gefunden: 0,2988 g AgCl.
Berechnet: 0,2990 g AgCl.

4. Äthylaminperchlorat.

Kristallform: Farblose, nicht doppelbrechende Platten.

Löslichkeit in Wasser bei 16,3° C.

Gewicht von 1 cbcm Lösung: 1,5140 g.

Aus 1 cbcm Lösung wurden 1,0338 g und 1,0354 g Äthylaminperchlorat erhalten. (Das Salz wurde im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.)

Es lösen demnach 100 cbcm H_2O 215,4 g bzw. 216,0 g Äthylaminperchlorat bei 16,3° C auf.

Löslichkeit in absolutem Alkohol bei 17,1° C.

0,5 cbcm Lösung wogen 0,4684 g, aus 0,5 cbcm Lösung wurden 0,2380 g und 0,2360 g Äthylaminperchlorat erhalten. (Das Salz wurde im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.)

Es lösen demnach 100 cbcm abs. Alkohol bei 17,1° C 103,8 g bzw. 104,9 g Äthylaminperchlorat.

Chlorbestimmung:

Abgewogene Substanzmenge: 1,2344 g Äthylaminperchlorat.
Gefunden: 1,2140 g AgCl.
Berechnet: 1,2172 g AgCl.

5. Diäthylaminperchlorat.

Kristallform: Stängelige prismatische Aggregate doppelbrechend, lebhafte Polarisationsfarben, rechtwinkelige Auslöschung.

Löslichkeit in Wasser bei 16,3° C.

Gewicht von 1 cbcm Lösung: 1,5008 g.

Aus 1 cbcm Lösung wurden 0,9324 g und 0,9338 g Diäthylaminperchlorat erhalten. (Das Salz wurde im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.)

Es lösen demnach 100 g H_2O bei 16,3° C 164,1 g bzw. 164,5 g Diäthylaminperchlorat.

Löslichkeit in absolutem Alkohol bei 17,1° C.

1 cbcm Lösung wog 0,9300 g.

Aus 1 cbcm Lösung wurden 0,4130 g und 0,4146 g Diäthylaminperchlorat erhalten. (Das Salz wurde im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.)

Es lösen demnach 100 g abs. Alkohol 79,88 g bzw. 80,44 g Diäthylaminperchlorat.

Chlorbestimmung:

Abgewogene Substanzmenge: 0,6262 g Diäthylaminperchlorat.
Gefunden: 0,5134 g AgCl.
Berechnet: 0,5174 g AgCl.

Es folgt aus diesen Bestimmungen, dafs die Perchlorate der primären, sekundären und tertiären Amine leicht löslich sind, sowohl in Wasser wie auch in Alkohol. Dieses Resultat ist insofern wichtig, weil die Perchlorate der quarternären Ammoniumbasen, wie K. A. Hofmann[23]) fand, ähnlich schwer löslich sind wie das Kaliumperchlorat. Mit dem vollständigen Ersatze von Wasserstoff gegen Alkyl ändert sich also die Affinität der Ammoniumperchlorate sprungweise, und man darf diese Affinität dem Wasserstoff des Säuremoleküls zuschreiben. Dies steht im Einklang mit der Anschauung von Werner[24]), dafs dem Wasserstoffatom der Säuren die Fähigkeit zukommt, Wasser zu binden und damit die Hydrate zu bilden.

Über die Einwirkung der Amine der Fettreihe auf Kupferperchlorat.

Roscoe (l. c.) erhielt kleine dunkelblaue Kristalle der Verbindung $Cu(ClO_4)_2 4NH_3 . 2H_2O$ durch Übersättigen einer konzentrierten Kupferperchloratlösung mit Ammoniak und Überschichten der Lösung mit Alkohol. Dieses Amin ist sehr unbeständig und zersetzt sich an der Luft. Beim Kochen in wässeriger Lösung zerfällt es vollständig in Ammoniak, Ammonperchlorat und Kupferoxyd. Ich versuchte nun, ob durch Verwendung alkylierter Amine beständigere Kupferperchloratverbindungen erhältlich wären.

Läfst man auf die gesättigte Lösung eines Kupfersalzes in Wasser die 33 proz. alkoholische Lösung eines Amins der Fettreihe im Überschufs einwirken, so fällt zunächst massenhaft ein amorpher grünlich oder blau (je nach dem verwendeten Amin) gefärbter Niederschlag aus, der sich später zum Teil wieder im alkoholischen Amin

23) Ber. 43, 2624—2630.
24) Werner, l. c. S. 204.

löst. Beim Eindunsten dieser Lösung über Kalk in einer Atmosphäre des betreffenden Amins scheiden sich Körper ab, die jedoch nicht einheitlich sind, da sie, wie das Mikroskop zeigt, stets wieder amorphe Massen enthalten. Bei Zusatz von Wasser scheiden alle massenhaft Kupferhydroxyd in Flocken ab. Arbeitet man in stark verdünnt wässeriger Lösung, so wird durch einen starken Überschufs des Amins das Kupfer aus seinen Salzen vollständig quantitativ als Kupferhydroxyd gefällt. Bei halbtägigem Stehen setzt sich die Fällung zu Kupferoxyd um, welches je nach dem verwandten Amin sich in flockiger oder pulveriger Modifikation absetzt und sehr leicht abfiltrieren läfst.

Es wurden 0,2322, 0,2448 und 0,2140 g Kupfersulfat in je 100 cbcm Wasser gelöst und mit der zehnfach molekularen Menge, also mit 0,9108 g 33 proz. Trimethylamin 0,7329 g 33 proz. Äthylaminlösung bzw. 0,3522 g reinem Diäthylamin versetzt. Das Kupfer wurde vollständig als Hydroxyd gefällt. Die mit Trimethylamin erhaltene Fällung sah grün aus, die mit Äthylamin und Diäthylamin mehr bläulich. Beim Stehen über Nacht wurden alle Niederschläge bräunlichschwarz und setzten sich schön ab. Die mit Trimethyl- und Diäthylamin erhaltenen waren pulverig, der mit Äthylamin erhaltene flockig.

Die Filtrate wurden mit H_2S und mit Ferrozyankalium geprüft und völlig frei von Cu befunden.

Der Reagensglasversuch mit Monomethyl und Dimethylamin ergab ebenfalls eine vollständige Fällung des Cu, wenn man in sehr verdünnt wässeriger Lösung arbeitet.

Den alkylierten Aminen kommt also die Fähigkeit, sich mit dem Kupriatom zu verbinden, in viel geringerem Grade zu, als dem Ammoniak.

Als praktisch wichtig dürfte die Fällung von Kupferoxyd mit Trimethylamin sich empfehlen, da sie einen sehr leicht filtrierbaren Niederschlag bildet, der nicht an den Gefäfswänden haftet und im Gegensatz zu dem wie üblich mit Lauge gefällten Niederschlag kein freies Alkali enthält.

Lebenslauf.

Ich wurde am 19. Dezember 1886 in Bethlen in Siebenbürgen als Sohn des Grafen Franz Joseph v. Zedtwitz und der Gräfin Olivia Bethlen geboren.

Bis zu meinem achten Lebensjahre lebte ich in Schönbach in Böhmen und erhielt da Privatunterricht. Von 1895—1900 war ich Zögling der k. u. k. Theresianischen Akademie in Wien und besuchte dortselbst das Gymnasium. Hierauf besuchte ich zwei Jahre lang die Oberrealschule in Elbogen und dann die Oberrealschule in Eger, an welch letzterer ich mir im Jahre 1905 das Zeugnis der Reife erwarb. Nachdem ich vier Semester an der Technischen Hochschule in Wien zugebracht hatte, kam ich nach München, wo ich sechs Semester (von 1907—1910) an der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität immatrikuliert war. Ich führte daselbst im Chem. Laboratorium des Staates die beiliegende Arbeit aus. Im Wintersemester 1910/11 war ich als ord. Hörer an der Technischen Hochschule in Berlin immatrikuliert.

Armin Graf von Zedtwitz.